

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

28. 1. 2004

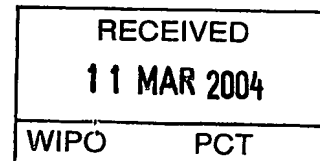
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 3 月 2 8 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 9 2 8 9 2
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 9 2 8 9 2]

出 願 人
Applicant(s): T D K 株式会社

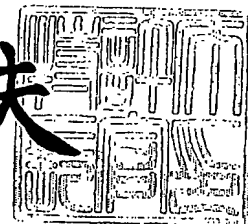


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 2 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P-05125

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01F 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 坂本 篤司

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 中根 誠

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 中村 英樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 福野 亮

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100100077

【弁理士】

【氏名又は名称】 大場 充

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 085823

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬質磁性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： $R_1_{1-x}R_2_x(Ti_yFe_{100-y-w}Co_w)_zSi_uA_v$
(ただし、 R_1 はYを含む希土類元素の1種又は2種以上であるとともにその50%以上がNd、 R_2 はZr及びHfの1種又は2種、AはN及びCの1種又は2種) からなり、前記一般式のモル比が、 $x=0.18$ 以下、 $y=5\sim12.3$ 、 $z=11\sim12.8$ 、 $u=0.1\sim2.3$ 、 $v=0.5\sim3$ 、 $w=0\sim30$ であるとともに、 $(Feのモル比+Coのモル比+Tiのモル比+Siのモル比) / (R_1のモル比+R_2のモル比) > 1.2$ を満足することを特徴とする硬質磁性組成物。

【請求項2】 前記硬質磁性組成物が、 $ThMn_{12}$ 型結晶構造を含むことを特徴とする請求項1記載の硬質磁性組成物。

【請求項3】 前記xが0.04～0.06であることを特徴とする請求項1又は2に記載の硬質磁性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、スピーカやモータなど磁界を必要とする機器に用いられる希土類永久磁石材料に用いて好適な硬質磁性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

希土類磁石の中でもR-T-B系希土類永久磁石は、磁気特性に優れていること、主成分であるNdが資源的に豊富で比較的安価であることから、スピーカやモータなどの電気機器各種用途に用いられている。

ところが、近年、電気機器の小型化の要求が一層高まってきており、新しい永久磁石材料の開発が進められている。その中で、体心正方晶もしくは $ThMn_{12}$ 型結晶構造を有する希土類-鉄系磁石材料が、例えば特開昭63-273303号公報、特開平5-65603号公報及び特開2000-114017号公報に

報告されている。

特開昭63-273303号公報は、式 $R_x T_i y A_z F e a C o b$ (式中RはYを含む希土類元素、AはB、C、Al、Si、P、Ga、Ge、Sn、S、Nの各々1種以上であり、重量百分率でxは12~30%、yは4~10%、zは0.1~8%、aは55~85%、bは34%以下である) で示される希土類永久磁石を開示している。特開昭63-273303号公報において、A元素は、原子間に入りFe間距離を好ましい方向に変化させるものであることが述べられている。

【0003】

特開平5-65603号公報は、RをY、Th及びすべてのランタノイド元素からなる群の中から選ばれた1種又は2種以上の元素の組合せ、XをN(窒素)もしくはB(硼素)もしくはC(炭素)又はこれらの元素の組合せとすると、原子百分率で、R:3~30%、X:0.3~50%を含み、残部が実質的にFeから成り、主相が体心正方晶構造を有する鉄-希土類系永久磁石材料を開示している。特開平5-65603号公報は、Feの一部をM元素(Ti, Cr, V, Zr, Nb, Al, Mo, Mn, Hf, Ta, W, Mg, Si, Sn, Ge, Gaからなる群の中から選ばれた1種又は2種以上の元素の組合せ)で置換することにより、原子百分率で、M:0.5~30%を含むようにすることもさらに提案している。特開平5-65603号公報において、M元素は体心正方晶構造を生成する上で大きな効果を有する元素と位置付けている。

【0004】

また、特開2000-114017号公報は、一般式 $(R_{1-u} M_u) (F e_{1-v-w} C o_v T_w)_x A_y$ (式中のR, M, T, Aは、それぞれR:Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1つの元素、M:Ti, Nbから選ばれる少なくとも1つの元素、T:Ni, Cu, Sn, V, Ta, Cr, Mo, W, Mnから選ばれる少なくとも1つの元素、A:Si, Ge, Al, Gaから選ばれる少なくとも1つの元素、であり、u, v, w, x及びyは、それぞれ $0.1 \leq u \leq 0.7$ 、 $0 \leq v \leq 0.8$ 、 $0 \leq w \leq 0.1$ 、 $5 \leq x \leq 12$ 、 $0.1 \leq y \leq 1.5$ 、である)にて表わされ、主たる硬磁性相がThMn₁₂型結晶構造であることを特

徴とする永久磁石材料を開示している。特開 2000-114017 号公報では、M 元素で R 元素を置換することにより ThMn_{12} 型結晶構造を有する相（以下、 ThMn_{12} 相）の安定化元素である Si、Ge などの量を低減できることが述べられている。

【0005】

【特許文献 1】

特開昭 63-273303 号公報（特許請求の範囲、第 3 頁）

【特許文献 2】

特開平 5-65603 号公報（特許請求の範囲、第 4 頁）

【特許文献 3】

特開 2000-114017 号公報（特許請求の範囲、第 5 頁）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

希土類永久磁石には、高特性であることが要求される一方、低コストであることも要求される。希土類永久磁石を構成する希土類元素の中で、Nd は Sm に比べて安価であることから、Sm と比べて安価な Nd が希土類元素の主体をなすことが望ましい。ところが、Nd を用いると ThMn_{12} 相の生成が困難であり、その作製に多くの非磁性不純物、及び高温、長時間の熱処理を必要とする。また、多くの非磁性不純物を用いることから十分な特性を得ることができなかった。例えば、前述の特開平 5-65603 号公報においては 900℃ で 7 日間の焼鈍を施しており、また、特開 2000-114017 号公報においては一部の例外を除いて希土類元素として Sm のみを用いている。

そこで本発明は、希土類元素として Nd を用いた場合でも ThMn_{12} 相を容易に生成することができるとともに、高い磁気特性を得ることのできる硬質磁性組成物の提供を課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、所定量の Ti、Si 及び N を同時に添加することにより、 ThMn_{12} 型結晶構造を有する相が希土類元素として Nd を用いた場合においても容易

に作成され、永久磁石用の硬質磁性組成物として十分な特性が得られることを見出した。そして、以下に示す一般式において、Ndの一部をZr及び／又はHfで置換することにより飽和磁化を向上できることを確認した。

【0008】

本発明は以上の知見に基づいてなされたものであり、一般式： $R_1_{1-x}R_2_x(Ti_yFe_{100-y-w}Co_w)_zSi_uA_v$ （ただし、R1はYを含む希土類元素の1種又は2種以上であるとともにその50%以上がNd、R2はZr及びHfの1種又は2種、AはN及びCの1種又は2種）からなり、前記一般式のモル比が、 $x=0.18$ 以下、 $y=5\sim12.3$ 、 $z=11\sim12.8$ 、 $u=0.1\sim2.3$ 、 $v=0.5\sim3.0$ 、 $w=0\sim30$ であるとともに、 $(Feのモル比+Coのモル比+Tiのモル比+Siのモル比)/(R1のモル比+R2のモル比)>12$ を満足することを特徴とする硬質磁性組成物である。

【0009】

本発明は以上の組成範囲を設定することにより、実質的に硬質磁性相の単相組織から構成される硬質磁性組成物を提供することができる。本発明において、この硬質磁性相をThMn₁₂型結晶構造とすることができる。

本発明は、Rの70%以上がNdである場合であっても、硬質磁性相の単相組織を得ることができるし、この単相組織をThMn₁₂型結晶構造を有する相とすることもできる。

本発明の特徴であるR2元素（Zr及びHfの1種又は2種）の量（x）は、0.04～0.06とすることが望ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明における各元素の限定理由を説明する。

<R1（希土類元素）>

Rは高い磁気異方性を得るのに必須な元素である。硬質磁性相としてのThMn₁₂相を生成するためにはSmを用いるのが有利であるが、本発明ではコスト的メリットを得るためにR1の50モル%以上をNdで占めることとする。本発明はR1の50モル%以上をNdで占めながらもThMn₁₂相を容易に生成するこ

とを可能とする。ただし、NdのほかにYを含む希土類元素を含むことを本発明は許容する。その場合、Y、La、Ce、Pr、Smの1種又は2種以上をNdとともに含むことが好ましい。この中でPrはNdとほぼ同等の性質を示すことから、特性においてもNdと同等の値が得られるため特に好ましい。本発明によれば、R1に占めるNdの割合が70モル%以上、あるいは90モル%以上と高い場合であっても、硬質磁性相である ThMn_{12} 相からなる単相組織を得ることができる。後述する実施例に示すように、本発明によれば、R1がNdのみ、つまりR1の100%をNdが占める場合であっても、硬質磁性相である ThMn_{12} 相からなる単相組織を得ることができる。

【0011】

<R2 (Zr/Hf)>

本発明はZr及びHfの1種又は2種を含む。この元素は磁気特性、特に飽和磁化の向上に有効である。R2は、上記一般式において、R1の一部を置換する。R2量(x)は、0.18を超えるとR2を含まないものよりも飽和磁化が低くなる。したがって、R2量(x)は0.18以下(0を含まず)とする。望ましいR2量(x)は0.01~0.15、さらに望ましいR2量(x)は0.04~0.06である。

【0012】

<Si>

SiはTiと同時にR1(Nd)、Feに対し添加させることにより、硬質磁性相としての ThMn_{12} 相の安定化に寄与する。このとき、Siは ThMn_{12} 相の格子間に侵入して結晶格子を縮小させる効果を持つ。Si量(u)が0.1未満になると $\text{Mn}_2\text{Th}_{17}$ 型結晶構造を有する相(以下、 $\text{Mn}_2\text{Th}_{17}$ 相)が析出し、2.3を超えると $\alpha\text{-Fe}$ が析出する傾向にある。したがって、本発明ではSi量(u)を0.1~2.3の範囲とすることを推奨する。望ましいSi量(u)は0.1~2.0、さらに望ましいSi量(u)は0.2~1.0である。なお、Siについては、Fe、Co、Ti、R1、R2との関係で(Feのモル比+Coのモル比+Tiのモル比+Siのモル比)/(R1のモル比+R2のモル比)>12を満足するように含まれることが望ましいが、この点については後述

する。

【0013】

<Ti>

TiはFeを置換することによりThMn₁₂相の生成に寄与する。この効果を十分に得るために、Ti量(y)を5以上とする。また、Ti量(y)が12を超えると飽和磁化の減少が著しくなる。したがって本発明では、Ti量(y)を5~12とする。望ましいTi量(y)は、6~10、さらに望ましいTi量(y)は7~9である。

また、Fe量、Co量及びTi量の和(z)が、11未満では飽和磁化及び異方性磁界がともに低く、また、12.8を超えると α -Feが析出する。したがって、本発明ではFe量、Co量及びTi量の和(z)を11~12.8とする。望ましいxは11.5~12.5である。

【0014】

<A(N(窒素)及びC(炭素)の1種又は2種)>

AはThMn₁₂相の格子間に侵入することによってThMn₁₂相の格子を拡大させ、磁気特性の改善に有効な元素である。しかし、A量(v)が3.0を超えると α -Feの析出が見られる。また、0.5以下では磁気特性の改善効果を十分得ることができない。したがって、本発明ではA量(v)を0.5~3.0とする。望ましいA量(v)は0.5~2.7、さらに望ましいA量(v)は1.0~2.5である。

【0015】

<Fe、Fe-Co>

本発明による硬質磁性組成物は、上記元素以外を実質的にFeとするが、Feの一部をCoで置換することが有効である。後述する実施例で説明するように、Coを添加することにより、飽和磁化及び異方性磁界が増大する。Coの量は、30以下のモル比で添加するのが望ましく、5~20の範囲とするのがより望ましい。なお、Coの添加は必須ではない。

【0016】

<(Feのモル比+Coのモル比+Tiのモル比+Siのモル比)/(R1のモ

ル比+R 2 のモル比) $> 1/2$

Fe、Co、Ti 及び Si の個々の含有量は前述した通りであるが、本発明の硬質磁性組成物を ThMn_{12} 相単相組織とする場合には、(Fe のモル比+Co のモル比+Ti のモル比+Si のモル比) / (R 1 のモル比+R 2 のモル比) $> 1/2$ の条件を満足することが重要である。後述する実施例で示すように、上記条件を満たさない場合には飽和磁化、異方性磁界が低い。

【0017】

本発明による硬質磁性組成物の製造方法は公知の製造方法により得ることができる。特に、侵入型元素である N については、N をもともと含む原料を用いることもできるが、N 以外の元素を含む組成物を製造した後に、N を含む気体又は液体中で処理（窒化）することにより N を侵入させることが望ましい。N を侵入させることのできる気体としては、 N_2 ガス、 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 混合ガス、 NH_3 ガス、これらの混合ガスを用いることができる。窒化処理の温度は $200 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、望ましくは $350 \sim 700^\circ\text{C}$ とし、窒化処理時間は $0.2 \sim 200$ 時間の範囲で適宜選択すればよい。また、C を侵入させる処理（炭化処理）についても同様で、C をもともと含む原料を用いることもできるし、C 以外の元素を含む組成物を製造した後に、C を含む気体又は液体中で加熱処理することもできる。あるいは、C を含む固体とともに加熱処理することにより C を侵入させることもできる。C を侵入させることのできる気体としては CH_4 、 C_2H_6 等が掲げられる。また、C を含む固体としては、カーボンブラックを用いることができる。これらによる炭化においても、窒化と同様の温度、処理時間の範囲内で適宜条件を設定することができる。

【0018】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて詳細に説明する。

(第1実施例)

高純度の Nd、Zr、Fe、Ti、Si メタルを原料に用い、合金組成として $\text{Nd}_{1-x}\text{Zr}_x$ ($\text{Ti}_{8.3}\text{Fe}_{91.7}$) $_{12}\text{Si}_{1.0}$ の組成となるように、Ar 雰囲気中でのアーク溶解法により試料を作製した。続いてこの合金をスタンプミルにて粉碎し目の開きが $38 \mu\text{m}$ のふるいを通した後に、 $430 \sim 520^\circ\text{C}$ の温度で 10

0時間、窒素雰囲気中で保持する熱処理（窒化）を行った。熱処理後の各試料について、化学組成分析、構成される相の同定を行うとともに、飽和磁化（ σ_s ）及び異方性磁界（ H_A ）の測定を行った。その結果を表1に示す。

【0019】

なお、構成される相の同定は、X線回折法に基づいて行った。X線回折はCu管球を用い15kWの出力にて測定を行い、ThMn₁₂相及びそれ以外の相のピーク有無を確認した。その他の相としては、 α -Fe、Mn₂Th₁₇相及びNdの窒化物が掲げられる。高い磁気特性を得るためには、ThMn₁₂相以外の主回折線がThMn₁₂相の主回折線に対して50%以下のピーク強度比であることが望ましい。構成される相の同定に関する具体例を図1及び図2に基づいて説明する。

【0020】

図1は、後述する実施例3、実施例21及び比較例16のX線回折測定結果を示すチャートであるが、実施例3及び実施例21ではThMn₁₂相を示すピークのみが観察された。これに対して、比較例16では、 α -Feのピークを確認することができる。比較例16はNが過剰に含まれているためにThMn₁₂相が分解し、それに伴って α -Feが析出したものと解される。このことは、比較例16はThMn₁₂相のピークが減少する一方、 α -Feのピークが増大していることからわかる。

図2は、 α -Feのピークが生ずる回折角度近傍の拡大図である。この角度近傍において、ThMn₁₂相のピークと α -Feのピークとが隣接している。実施例3ではThMn₁₂相のピークのみが観察される。また、実施例21ではThMn₁₂相と α -Feの2つのピークが観察されるが、このように α -Feが少ない場合には特性に及ぼす影響が小さい。一方、比較例16ではほぼ α -Feのピークしか観察されない。また、図1からわかる通り、42°近傍に見られるThMn₁₂相の主回折線に対する α -Feの主回折線のピーク強度比が50%以上である。このように α -Feが多く析出すると特性の劣化が著しくなる。

【0021】

また、飽和磁化（ σ_s ）及び異方性磁界（ H_A ）は、VSM（振動式磁力計）

を用いて最大印加磁界 20 kOe で測定した磁化容易軸方向の磁化曲線及び磁化困難軸方向の磁化曲線に基づいて求めている。ただし、測定の便宜上、飽和磁化 (σ_s) は磁化容易軸方向の磁化曲線上で最大の磁化の値とした。また、異方性磁界 (H_A) は、磁化困難軸方向の磁化曲線上の 10 kOe における接線が、飽和磁化 (σ_s) の値と交差する磁界の値で定義した。

【0022】

【表 1】

	Zr x	Ti y	Fe+Co+Ti z	Si u	N v	Co w	σ_s [emu/g]	H_A [kOe]	Fe+Co+Ti+Si z+u	相構成
比較例1	0.00	8.3	12.0	1.0	2.3	0	139.4	56.2	13.0	0
実施例1	0.02	8.2	12.1	1.0	1.7	0	142.2	55.8	13.1	0
実施例2	0.04	8.2	12.0	0.9	1.8	0	144.6	55.0	12.9	0
実施例3	0.05	8.2	12.2	0.9	1.6	0	145.6	55.1	13.1	0
実施例4	0.06	8.2	12.1	1.0	1.6	0	144.5	55.1	13.1	0
実施例5	0.08	8.2	11.8	1.0	1.7	0	143.9	55.4	12.8	0
実施例6	0.10	8.3	12.0	0.9	1.6	0	142.5	53.9	12.9	0
実施例7	0.15	8.2	11.9	1.0	1.7	0	141.0	53.2	12.9	0
比較例2	0.20	8.2	11.9	1.0	2.2	0	139.1	52.9	12.9	2

相構成

0= 1-12のみ

1= 1-12+NdN

2= 1-12+ α -Fe3= 1-12+2-17+ α -Fe4= 1-12+NdN+ α -Fe

【0023】

表 1 に示すように、Nd の一部を Zr で置換することにより 140 emu/g 以上の飽和磁化 (σ_s) を得ることができる。Zr による飽和磁化 (σ_s) の向上効果は Zr 量 (x) が 0.05 の時にピークを示し、それ以上の量では飽和磁化 (σ_s) が低下する傾向にあり、Zr 量 (x) が 0.20 になると Zr を含まないものとよりも飽和磁化 (σ_s) が低下する。また、Zr 量 (x) が 0.02 ~ 0.15 の範囲では、ThMn₁₂ 相 (以下、1-12 相) の単相組織となっている。

以上より、Zr 量 (x) は、一般式: $R_{11-x}R_2x(Ti_yFe_{100-y-w}Co_w)_zSi_uT_v$ において 0.01 ~ 0.18 の範囲とすることが望ましく、0.04 ~ 0.06 の範囲とすることがより望ましい。

【0024】

(第2実施例)

第1実施例と同様にして、 $\text{Nd}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}(\text{Ti}_{8.3}\text{Fe}_{91.7})_{12}\text{Si}_u\text{N}_{1.5}$ の組成となるように試料を作製して、化学組成の分析、構成される相の同定、飽和磁化 (σ_s) 及び異方性磁界 (H_A) の測定を行った。その結果を表2に示す。なお、第2実施例は、相構成、飽和磁化 (σ_s) 及び異方性磁界 (H_A) に対する、Si量 (u) の影響を確認するために行った実験である。

【0025】

【表2】

	Zr x	Ti y	Fe+Co+Ti z	Si u	N v	Co w	σ_s [emu/g]	H_A [kOe]	Fe+Co+Ti+Si z+u	相構成
比較例3	0.05	8.3	12.1	0.0	1.4	0	142.1	28.9	12.1	3
実施例8	0.05	8.3	11.9	0.2	1.6	0	148.8	51.5	12.1	0
実施例9	0.05	8.2	11.9	0.5	1.5	0	148.5	52.1	12.4	0
実施例10	0.05	8.2	12.0	1.5	1.3	0	143.2	58.2	13.5	0
実施例11	0.05	8.1	11.9	2.0	1.4	0	141.8	59.8	13.9	0
比較例4	0.05	8.3	12.1	2.5	1.4	0	134.7	35.7	14.6	2

相構成

0= 1-12のみ

1= 1-12+NdN

2= 1-12+ α -Fe3= 1-12+2-17+ α -Fe4= 1-12+NdN+ α -Fe

【0026】

Siが添加されていない比較例3では1-12相の他に、 $\text{Mn}_2\text{Th}_{17}$ 相(以下、2-17相)及び α -Fe相が存在しており、特に異方性磁界 (H_A) が低い。これに対して、Siを添加した実施例8～11は、1-12相の単相になり1-12相が安定化することがわかる。そして、これら1-12相が単相の組成物は、140あるいは145 emu/g以上の飽和磁化 (σ_s)、50あるいは55 kOe以上の異方性磁界 (H_A) を得ることができる。しかし、Si量が2.5の比較例4では α -Feが多く析出し、特性が低下する。なお、軟磁性である α -Feが存在すると、その部分が低い磁界(減磁界)で逆磁区を発生させる。したがって、硬質磁性相成分の磁区の反転を容易に進める結果として保磁力が低くなるから、保磁力が要求される永久磁石にとって α -Feの存在は望ましくない。

実施例8～11の範囲においては、Si量が多いほど異方性磁界 (H_A) が高

く、逆に Si 量が少ないほど飽和磁化 (σ_s) が高くなる傾向にある。

【0027】

(第3実施例)

第1実施例と同様にして $\text{Nd}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}(\text{Ti}_{8.3}\text{Fe}_{91.7})_z\text{Si}_{0.5}\text{N}_{1.5}$ 、 $\text{Nd}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}(\text{Ti}_{8.3}\text{Fe}_{91.7})_z\text{Si}_{1.0}\text{N}_{1.5}$ 、 $\text{Nd}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}(\text{Ti}_{8.3}\text{Fe}_{91.7})_z\text{Si}_{1.5}\text{N}_{1.5}$ の組成となるように試料を作製して、化学組成の分析、構成される相の同定、飽和磁化 (σ_s) 及び異方性磁界 (H_A) の測定を行った。その結果を表3に示す。

なお、第3実施例は、相構成、飽和磁化 (σ_s) 及び異方性磁界 (H_A) に対する、Fe量+Co量+Ti量 (z) 及びFe量+Co量+Ti量+Si量 ($z+u$) の影響を確認するために行った実験である。

【0028】

【表3】

	Zr x	Ti y	Fe+Co+Ti z	Si u	N v	Co w	σ_s [emu/g]	H_A [kOe]	Fe+Co+Ti+Si z+u	相構成
実施例12	0.05	8.2	11.5	0.5	1.8	0	144.9	49.5	12.0	1
実施例13	0.05	8.3	11.9	0.5	1.5	0	148.5	52.1	12.4	0
実施例14	0.05	8.2	12.5	0.5	1.6	0	151.4	51.8	13.0	2
実施例15	0.05	8.0	11.1	1.0	1.6	0	140.2	54.6	12.1	1
実施例16	0.05	8.3	12.2	1.0	1.5	0	147.7	55.1	13.2	0
実施例17	0.05	8.3	12.5	1.0	1.5	0	150.8	54.9	13.5	2
比較例5	0.05	8.2	10.5	0.5	1.5	0	135.2	35.1	11.0	0
比較例6	0.05	8.3	11.1	0.5	1.6	0	140.2	37.5	11.6	0
比較例7	0.05	8.3	10.0	1.0	1.4	0	128.7	37.4	11.0	0
比較例8	0.05	8.2	10.5	1.0	1.5	0	132.5	39.7	11.5	0
比較例9	0.05	8.3	13.0	1.0	1.6	0	148.5	35.8	14.0	2
比較例10	0.05	8.3	10.0	1.5	1.6	0	124.2	36.2	11.5	3

相構成 0= 1-12のみ

1= 1-12+NdN

2= 1-12+ α -Fe

3= 1-12+2-17+ α -Fe

4= 1-12+NdN+ α -Fe

【0029】

表3に示すように、Fe量+Co量+Ti量 (z) が11未満 (比較例5、7、8、10) では飽和磁化 (σ_s) が140 emu/g 未満である。逆に z が13となる (比較例9) と α -Fe が多く析出し、特性が低下する。また、 z が11~12.5の範囲にあったとしても、 $z+u$ 、つまり (Feのモル比+Coの

モル比+Tiのモル比+Siのモル比) / (R1のモル比+R2のモル比) が11.6と12以下(比較例6)になると、飽和磁化(σ_s)は140 emu/g以上の値を示すものの、異方性磁界(H_A)が40 kOe以下の値に留まる。

以上に対して、zが11~12.8の範囲にあり、かつz+uが12を超える実施例12~17は、140 emu/g以上の飽和磁化(σ_s)、50 kOe以上の異方性磁界(H_A)を有する。

【0030】

(第4実施例)

第1実施例と同様にしてNd_{0.95}Zr_{0.05}(Ti_yFe_{100-y})₁₂Si_{1.0}N_{1.5}、Nd_{0.95}Zr_{0.05}(Ti_yFe_{100-y})₁₂Si_{1.5}N_{1.5}、Nd_{0.95}Zr_{0.05}(Ti_yFe_{100-y})₁₂Si_{2.0}N_{1.5}の組成となるように試料を作製して、化学組成の分析、構成される相の同定、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)の測定を行った。その結果を表4に示す。

なお、第4実施例は、相構成、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)に対する、Ti量(y)の影響を確認するために行った実験である。

【0031】

【表4】

	Zr x	Ti y	Fe+Co+Ti z	Si u	N v	Co w	σ_s [emu/g]	H_A [kOe]	Fe+Co+Ti+Si z+u	相構成
実施例18	0.05	6.6	12.1	1.0	1.3	0	150.5	57.1	13.1	0
実施例19	0.05	7.5	12.1	1.0	1.5	0	149.1	57.0	13.1	0
実施例20	0.05	10.0	11.9	1.0	1.5	0	140.2	50.3	12.9	0
比較例11	0.05	12.5	12.2	1.0	1.4	0	123.1	44.1	13.2	0
実施例21	0.05	5.8	12.2	1.5	1.4	0	152.4	62.0	13.7	2
実施例22	0.05	6.7	12.0	1.5	1.4	0	147.6	61.8	13.5	0
実施例23	0.05	7.5	11.9	1.5	1.5	0	146.0	60.4	13.4	0
比較例12	0.05	4.2	12.0	1.5	1.5	0	129.2	29.5	13.5	2
実施例24	0.05	5.0	11.9	2.0	1.4	0	147.5	63.8	13.9	0
実施例25	0.05	5.8	12.1	2.0	1.4	0	147.0	63.0	14.1	0
実施例26	0.05	6.7	12.0	2.0	1.5	0	147.3	62.8	14.0	0
実施例27	0.05	7.5	11.9	2.0	1.5	0	145.2	61.1	13.9	0
比較例13	0.05	3.3	12.1	2.0	1.5	0	138.5	45.3	14.1	3

相構成 0= 1-12のみ

1= 1-12+NdN

2= 1-12+ α -Fe

3= 1-12+2-17+ α -Fe

4= 1-12+NdN+ α -Fe

【0032】

Si量(u)が1.5及び2.0のいずれの場合においてもTi量(y)が5.0未満であると、 α -Fe、さらには2-17相が析出するとともに、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)が低い値に留まっている(比較例12、13)。一方、Ti量(y)が12.5と12を超えると飽和磁化(σ_s)が130 emu/g未満と低下する(比較例11)。

以上に対して、Ti量(y)が5~12の範囲にある実施例18~27は、1-12相単相、換言すれば硬質磁性相単相の組織となり、かつ140あるいは150 emu/g以上の飽和磁化(σ_s)、50あるいは55 kOe以上の異方性磁界(H_A)を得ることができる。

【0033】

(第5実施例)

第1実施例と同様にして $Nd_{0.95}Zr_{0.05}(Ti_yFe_{100-y})_{12}Si_{1.0}N_v$ の組成となるように試料を作製して、化学組成の分析、構成される相の同定、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)の測定を行った。その結果を表5に示す。

なお、第5実施例は、相構成、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)に対する、N量(v)の影響を確認するために行った実験である。

【0034】

【表5】

	Zr x	Ti y	Fe+Co+Ti z	Si u	N v	Co w	σ_s [emu/g]	H_A [kOe]	Fe+Co+Ti+Si z+u	相構成
比較例14	0.05	8.2	12.2	1.0	0.0	0	116.1	17.1	13.2	0
比較例15	0.05	8.3	12.2	1.1	0.4	0	130.2	35.2	13.3	0
実施例28	0.05	8.2	12.0	1.1	1.0	0	141.7	45.9	13.1	0
実施例29	0.05	8.2	11.9	1.0	1.9	0	144.2	56.8	12.9	0
実施例30	0.05	8.1	11.9	1.0	2.5	0	142.8	55.1	12.9	0
比較例16	0.05	8.3	12.0	1.0	3.5	0	134.2	32.4	13.0	4

相構成 0= 1-12のみ

1= 1-12+NdN

2= 1-12+ α -Fe

3= 1-12+2-17+ α -Fe

4= 1-12+NdN+ α -Fe

【0035】

N量(v)が0及び0.4では飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)ともに低い(比較例14、15)。一方、N量(v)が3.5と3を超えるとNdの

窒化物及び α -Feが析出する（比較例16）。

以上に対して、N量（v）が1～3の範囲にある実施例28～30は、1-12相単相、換言すれば硬質磁性相単相の組織となり、かつ140emu/g以上の飽和磁化（ σ_s ）、45あるいは50kOe以上の異方性磁界（ H_A ）を得ることができる。飽和磁化（ σ_s ）、異方性磁界（ H_A ）の観点から、N量（v）は、0.5～2.7、さらには1.0～2.5の範囲とすることが望ましい。

【0036】

（第6実施例）

第1実施例と同様にしてNd_{0.95}Zr_{0.05}(Ti_{8.3}Fe_{91.7-w}Co_w)₁₂Si_{0.25}N_{1.5}、Nd_{0.95}Zr_{0.05}(Ti_{8.3}Fe_{91.7-w}Co_w)₁₂Si_{1.0}N_{1.5}の組成となるように試料を作製して、構成される相の同定、飽和磁化（ σ_s ）及び異方性磁界（ H_A ）の測定を行った。その結果を表6に示す。

なお、第6実施例は、相構成、飽和磁化（ σ_s ）及び異方性磁界（ H_A ）に対する、Co量（w）の影響を確認するために行なった実験である。

【0037】

【表6】

	Zr x	Ti y	Fe+Co+Ti z	Si u	N v	Co w	σ_s [emu/g]	H_A [kOe]	Fe+Co+Ti+Si z+u	相構成
実施例31	0.05	8.2	12.1	0.25	1.6	9.1	160.5	54.1	12.4	0
実施例32	0.05	8.1	12.0	0.25	1.5	18.2	166.2	56.3	12.3	0
実施例33	0.05	8.1	12.0	0.25	1.7	27.3	164.5	54.5	12.3	0
実施例34	0.05	8.2	12.0	1.0	1.5	9.1	153.4	57.2	13.0	0
実施例35	0.05	8.1	12.0	1.0	1.6	18.2	157.4	59.6	13.0	0
実施例36	0.05	8.1	12.0	1.0	1.5	27.3	154.9	58.6	13.0	0

相構成 0= 1-12のみ

1= 1-12+NdN

2= 1-12+ α -Fe

3= 1-12+2-17+ α -Fe

4= 1-12+NdN+ α -Fe

【0038】

Si量（u）が0.25及び1.0のいずれの場合にも、Co量（w）を増やしていくと飽和磁化（ σ_s ）及び異方性磁界（ H_A ）が向上し、Co量（w）が20程度でその効果がピークになることがわかる。したがって、Coが高価であることをも考慮すると、Co量（w）は30以下とすることが望ましく、10～25の範囲とすることがより望ましい。また、この範囲のCo量（w）において

、組織は 1-12 相の単相である。

【0039】

(第7実施例)

高純度の Nd、Zr、Fe、Ti、Si メタルを原料に用い、合金組成として $\text{Nd}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}(\text{Ti}_{8.3}\text{Fe}_{91.7-w}\text{Co}_w)_{12}\text{Si}_u$ の組成となるように、Ar 雰囲気中でのアーク溶解法により試料を作製した。続いてこの合金をスタンプミルにて粉碎し目の開きが $38\mu\text{m}$ のふるいを通した後に、平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の C 粉末と混合し、 $400\sim 600^\circ\text{C}$ の温度で 24 時間、Ar 雰囲気中で保持する熱処理を行った。熱処理後の各試料について、化学組成の分析、構成される相の同定を行うとともに、飽和磁化 (σ_s) 及び異方性磁界 (H_A) の測定を行った。その結果を表 7 に示す。

【0040】

【表 7】

	Zr x	Ti y	Fe+Co+Ti z	Si u	C v	Co w	σ_s [emu/g]	H_A [kOe]	Fe+Co+Ti+Si z+u	相構成
実施例37	0.05	8.2	12.1	0.25	1.5	0	145.2	43.5	12.4	0
実施例38	0.05	8.3	12.2	1	1.5	0	143.2	44.8	13.2	0
実施例39	0.05	8.2	12.2	0.25	1.5	19.2	157.0	47.5	12.5	2
実施例40	0.05	8.2	12.0	0.25	2.0	0	143.5	41.3	12.3	0
実施例41	0.05	8.3	12.1	1	2.0	0	140.1	42.9	13.1	0
実施例42	0.05	8.3	12.0	0.25	2.0	18.3	156.0	49.2	12.3	0

相構成

0= 1-12のみ

1= 1-12+NdN

2= 1-12+ α -Fe

3= 1-12+2-17+ α -Fe

4= 1-12+NdN+ α -Fe

【0041】

N の代わりに C を添加することによっても、1-12 相の単相組織を得ることができるとともに、 140 あるいは 150emu/g 以上の飽和磁化 (σ_s)、 40kOe 以上の異方性磁界 (H_A) を得ることができる。このとき、C は N と同様の役割を果たしている。

【0042】

(第8実施例)

第1実施例と同様にして $\text{Nd}_{1-x}\text{Hf}_x(\text{Ti}_{8.3}\text{Fe}_{91.7})_{12}\text{Si}_{1.0}\text{N}_{1.5}$ の組成となるように試料を作製して、化学組成の分析、構成される相の同定、飽

和磁化 (σ_s) 及び異方性磁界 (H_A) の測定を行った。その結果を表8に示す

○

なお、第8実施例は、Z_rの替わりにH_fを添加した場合の効果を確認するために行った実験である。

表8に示すように、H fはZ rと同様の効果があることがわかる。

【0043】

【表 8】

	Hf x	Ti y	Fe+Co+Ti z	Si u	C v	Co w	σ_s [emu/g]	HA [kOe]	Fe+Co+Ti+Si z+u	相構成
実施例43	0.02	8.2	11.9	1.0	1.7	0	140.5	53.1	12.9	0
実施例44	0.05	8.2	12.0	0.9	1.7	0	144.2	52.0	12.9	0
実施例45	0.10	8.3	11.9	1.0	1.8	0	141.1	53.5	12.9	0

相構成

0 = 1-12のみ

$$1 = 1 - 12 + NdN$$
$$2 = 1 - 12 + \alpha - \text{Fe}$$
$$3 \equiv 1-12+2-17+\alpha-\text{Fe}$$
$$4 = 1 - 12 + NdN + \alpha - Fe$$

【 0 0 4 4 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、希土類元素としてNdを用いた場合でもThMn₁₂相を容易に生成することのできる硬質磁性組成物が提供される。特に、本発明によれば、Ndが100%であってもThMn₁₂相、換言すれば硬質磁性相の単相組織からなる硬質磁性組成物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

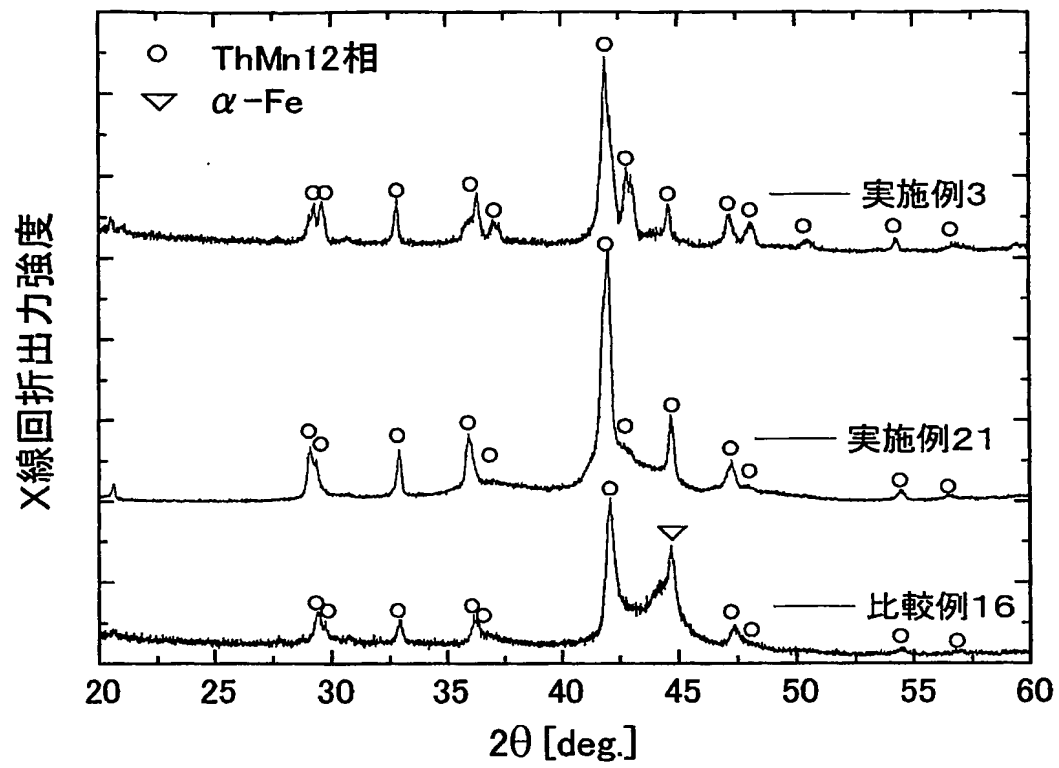
【図1】 本発明の実施例、比較例で得られた試料のX線回折の結果を示すチャートである。

【図 2】 本発明の実施例、比較例で得られた試料の X 線回折の結果を示すチャートである。

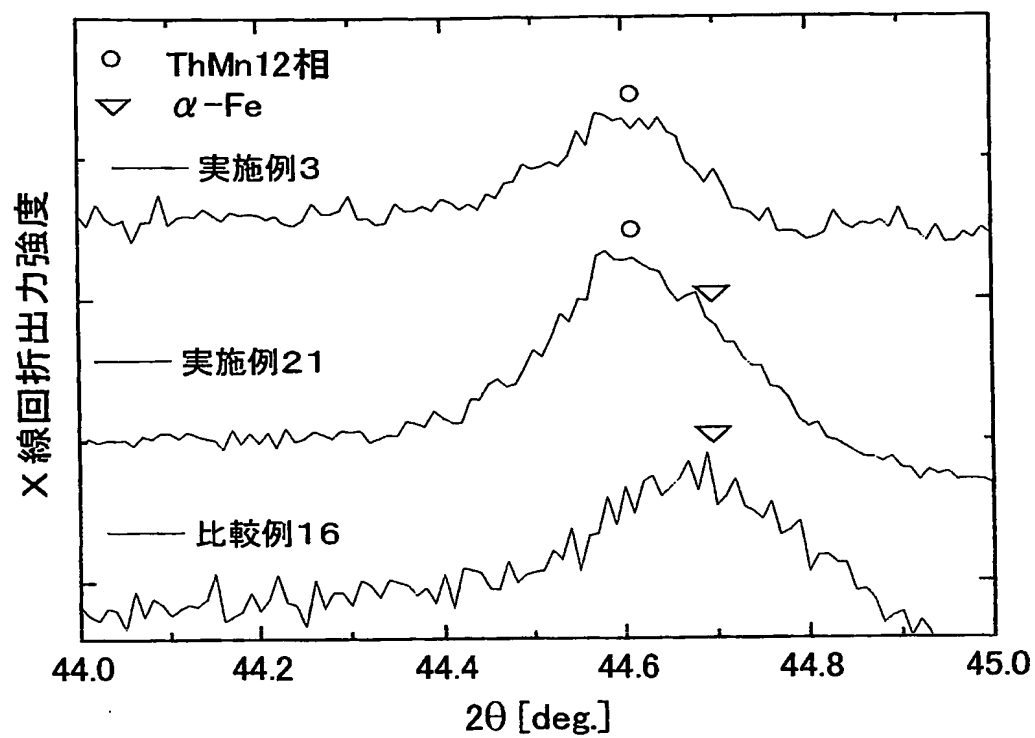
【書類名】

図面

【図1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 希土類元素としてNdを用いた場合でもThMn₁₂相を容易に生成することのできる硬質磁性組成物を提供する。

【解決手段】 一般式： $R_{1-x}R_2_x(Ti_yFe_{100-y-w}Co_w)_zSi_uA_v$ （ただし、R₁はYを含む希土類元素の1種又は2種以上であるとともにその50%以上がNd、R₂はZr及びHfの1種又は2種、AはN及びCの1種又は2種）からなり、一般式のモル比が、 $x=0.18$ 以下、 $y=5\sim12.3$ 、 $z=1.1\sim12.8$ 、 $u=0.1\sim2.3$ 、 $v=0.5\sim3$ 、 $w=0\sim30$ であるとともに、 $(Feのモル比+Coのモル比+Tiのモル比+Siのモル比)/(R_1のモル比+R_2のモル比)>12$ を満足させることにより、飽和磁化(σ_s)及び異方性磁界(H_A)の高い硬質磁性組成物を得ることができる。しかも、この組成物はNdを用いた場合でもThMn₁₂相を容易に生成できる。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 9 2 8 9 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 0 6 7]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号
氏 名 ティーディーケイ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 6 月 2 7 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区日本橋 1 丁目 1 3 番 1 号
氏 名 T D K 株式会社